Die
Stickstoffverbindungen der Wiesbadener Mineralwässer.

Von

L. Fresenius und **H. Lederer.**

Der Wiesbadener Kochbrunnen enthält nach den Angaben der letzten ausführlichen Analyse von E. Hintz und L. Grünhut[1]) 0,0063 g Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$) und 0,00182 g Nitrat-Ion (NO_3') in 1 kg. Angaben über das Nitrit-Ion (NO_2') finden sich in dieser Analyse nicht. Bei den häufigen qualitativen Untersuchungen des Kochbrunnens, die teils im Verlauf der regelmäßigen Kontrolle in unserem Untersuchungslaboratorium, teils auch als Übungsaufgabe in unserem Unterrichtslaboratorium durchgeführt wurden, fiel uns schon lange die Tatsache auf, dass hin und wieder Nitrat- **und** Nitrit-Ion, in anderen Fällen nur die eine oder andere Verbindung nachgewiesen wurden. Es schien daher von Interesse, festzustellen, welche Mengen der drei genannten Verbindungen der Kochbrunnen tatsächlich enthält und ob Schwankungen in diesen Gehalten eintreten. Bezüglich des Nitrit-Ions ist das auch deshalb von Interesse, weil ja im allgemeinen Nitrit-Ion als ein unerwünschter, auf Verunreinigungen hindeutender Bestandteil von Quellen gilt. In einem Vortrag über die Frage der Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung von Thermalwässern hat E. Feder[2]) über ähnliche Befunde an den Aachener Quellen berichtet und ausdrücklich hervorgehoben, dass man zunächst dort beim Nachweis von Nitrit auch an Verunreinigungen der Quellen gedacht hätte.

Zur sicheren Durchführung unserer Untersuchungen wurde zunächst ein geeignetes, hinreichend rasch durchführbares Verfahren zum Nachweis von Ammoniak, Nitrit- und Nitrat-Ion nebeneinander ausgearbeitet und an einer Reihe künstlicher Lösungen auf seine Zuverlässigkeit untersucht. Unser auf Grund dieser Versuche festgesetzter Arbeitsgang war folgender:

Etwa 300 ccm des Mineralwassers wurden mit je 3 ccm Natronlauge (200 g Natriumhydroxyd in 400 g Wasser) und 3 ccm Natriumcarbonatlösung (200 g Natriumcarbonat, rein kristallisiert, in 400 ccm Wasser) versetzt. Hierdurch wurden Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan aus-

---

[1]) Vgl. diese Jahrbücher **60,** 29 (1907).

[2]) Ztschr. f. wissenschaftl. Bäderkunde **1,** 163 (1926).

gefällt, da die beiden ersten die Reaktion nach Nessler und die beiden letzten die Diphenylamin- und Brucin-Reaktion stören, bzw. vortäuschen. Nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde über Asbest abfiltriert. Die ersten Filtrate wurden nur zum Ausspülen verwendet; 100 ccm des Filtrates wurden dann zu den eigentlichen Bestimmungen benutzt. Die geringe Volumvermehrung durch den Zusatz der Laugen und Sodalösung, die nur 2 % ausmachte, konnte bei den niedrigen Gehalten unberücksichtigt bleiben. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde in kleinen Erlenmeyerkolben von 50 ccm Inhalt in der Weise ausgeführt, dass in fünf verschiedene Kolben als Vergleichslösungen verschiedene Mengen einer Ammoniaklösung gebracht wurden, von der 1 ccm 0,01 mg NH_3 entsprach. Diese Lösungen wurden mit destilliertem Wasser auf 20 ccm aufgefüllt; in ein sechstes Kölbchen wurden 5 ccm des zu vergleichenden Mineralwassers mit destilliertem Wasser auf 20 ccm gebracht. Zu jeder der sechs Lösungen wurde dann 1 ccm Nesslersches Reagens gegeben; es wurde gut umgeschüttelt und nach 3—4 Minuten durch Vergleich der Farbintensität der Ammoniakgehalt des Mineralwassers ermittelt. Die Bestimmung war auf diese Weise rascher und unseres Erachtens zuverlässiger ausführbar wie bei Verwendung von Hehnerschen Cylindern. Die verhältnismäßig erheblichen Ammoniakgehalte liessen sich leicht und sicher ermitteln.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure wurde in gleicher Weise mit einer Vergleichslösung von Natriumnitrit verfahren, von der 1 ccm 0,0001 mg N_2O_3 entsprach. Die steigende Mengen Natriumnitrit enthaltenden Vergleichslösungen wurden mit Wasser auf 10 ccm verdünnt; in das sechste Kölbchen kamen 10 ccm des Mineralwasserfiltrats. Alle Lösungen wurden dann mit 5 ccm Diphenylaminlösung[1]) versetzt. Nach 10 Minuten war der stärkste Farbton erreicht; alsdann wurden die Färbungen verglichen. Es liessen sich auf diese Weise noch 0,1 mg N_2O_3 im Liter quantitativ bestimmen und 0,05 mg qualitativ nachweisen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Nitrat-Ion erfolgte mit Brucin, indem 20 ccm destilliertes Wasser und 20 ccm des Mineralwasserfiltrates zunächst mit 2 ccm einer 1—2%igen Lösung von Brucin in konzentrierter Schwefelsäure und dann mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurden. Hierauf wurde zu der das destillierte Wasser enthaltenden Lösung aus einer Mikrobürette tropfenweise Kaliumnitratlösung zugegeben, welche im Kubikzentimeter 0,1 mg N_2O_5 enthielt. Es wurde solange Kaliumnitratlösung zugesetzt, bis in beiden Kölbchen die gleiche Gelbfärbung eingetreten war. Diese Gelbfärbung

[1]) 0,085 g Diphenylamin in 500 ccm Messkolben und 190 ccm H_2SO_4 dil. (1 + 3); darauf konz. H_2SO_4 und umschütteln. Flüssigkeit erwärmt sich, Diphenylamin schmilzt und löst sich, dann fast bis auf Marke mit konz. H_2SO_4 auffüllen, abkühlen, mit H_2SO_4 auffüllen und mischen. Diese Lösung wird zu 200 ccm Wasser gegeben, wodurch das Reagens nicht mehr auf NO_3', nur noch auf NO_2' reagiert. Das Reagens bleibt lange unverändert.

bildet sich etwa 1½ Minuten nach dem Zusammentritt von Brucin, Nitrat und Schwefelsäure aus Rosarot; sie ändert sich in den nächsten Minuten so wenig, dass sie unbedenklich zum colorimetrischen Vergleich benutzt werden kann. Die benutzte Schwefelsäure wurde nach den Angaben von H. Noll[1]) völlig von Salpetersäure befreit. Die zuverlässige Ausführung der Nitratbestimmung auf die angegebene Weise ist verhältnismäßig am schwierigsten. Bei genauer Innehaltung der angegebenen Bedingungen erhält man jedoch nach unseren Versuchen richtige und gut vergleichbare Werte. Es liessen sich noch 0,2 mg N_2O_5 im Liter quantitativ bestimmen; bei Anwesenheit von 0,15 mg trat eine eben noch schwach erkennbare Färbung auf. Bei Anwesenheit von N_2O_3 wurde dem destillierten Wasser der Vergleichslösung die gefundene Menge aus der $NaNO_2$-Vergleichslösung vorher zugesetzt.

Sämtliche beschriebenen Methoden konnten in 1—1½ Stunden ausgeführt werden. Nach Erledigung der erforderlichen Vorversuche führten wir zunächst eine Versuchsreihe mit Wasser des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle im Laboratorium aus. Das erforderliche Wasser wurde in sehr sorgfältig gereinigten, wiederholt mit dem Wasser ausgespülten Zweiliterflaschen unmittelbar an der Quelle entnommen und innerhalb der nächsten Stunden im Laboratorium untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle I.

Tabelle I.

Untersuchung des Wassers des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle im Laboratorium, 1—6 Stunden nach der Entnahme.

Tag der Entnahme u. Untersuchung	Ammoniak NH_3 mg/L	Nitrat N_2O_5 mg/L	Nitrit N_2O_3 mg/L	Ammoniak NH_3 mg/L	Nitrat N_2O_5 mg/L	Nitrit N_2O_3 mg/L
	Kochbrunnen			Schützenhofquelle		
1927						
18. 8.	5,3	—	0,175	4,2	—	—
19. 8.	5,2	—	0,175	4,2	—	—
22. 8.	5,2	—	0,175	4,1	—	—
23. 8.	5,2	—	0,150	4,2	—	—
24. 8.	5,4	—	0,150	4,2	—	—
25. 8.	5,2	—	0,175	4,0	—	—
26. 8.	5,2	—	0,175	4,2	—	—
27. 8.	5,2	Spur	0,175	4,2	—	—
29. 8.	5,5	—	0,175	4,2	—	—
30. 8.	5,3	—	0,150	4,0	—	—
31. 8.	5,0	—	0,175	4,0	—	—
1. 9.	5,2	—	0,175	4,2	—	—
2. 9.	5,3	—	0,175	4,2	—	—
3. 9.	4,8	—	0,150	3,5	—	—

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 1317 (1901).

Tag der Entnahme u. Untersuchung	Kochbrunnen: Ammoniak NH_3 mg/L	Kochbrunnen: Nitrat N_2O_5 mg/L	Kochbrunnen: Nitrit N_2O_3 mg/L	Schützenhofquelle: Ammoniak NH_3 mg/L	Schützenhofquelle: Nitrat N_2O_5 mg/L	Schützenhofquelle: Nitrit N_2O_3 mg/L
1927						
5. 9.	5,0	—	0,150	3,5	—	—
6. 9.	5,0	—	0,150	4,0	—	—
7. 9.	5,0	—	0,150	4,0	—	—
8. 9.	5,0	—	0,175	3,5	—	—
9. 9.	5,0	—	0,175	4,0	—	—
10. 9.	5,0	—	0,175	4,0	—	—
12. 9.	5,0	—	0,175	4,0	—	—
13. 9.	5,0	—	0,175	4,0	—	—
14. 9.	5,0	—	0,175	4,0	—	—

Weitere Versuche wurden dann an den Quellen selbst unmittelbar nach der Entnahme angestellt. Ihre Ergebnisse finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Untersuchung des Wassers des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle an der Quelle unmittelbar nach der Entnahme.

Tag der Analyse	Kochbrunnen: Ammoniak NH_3 mg/L	Kochbrunnen: Nitrat N_2O_5 mg/L	Kochbrunnen: Nitrit N_2O_3 mg/L	Schützenhofquelle: Ammoniak NH_3 mg/L	Schützenhofquelle: Nitrat N_2O_5 mg/L	Schützenhofquelle: Nitrit N_2O_3 mg/L
1927						
15. 9.	5,0	0,4	< 0,100	4,5	< 0,200	—
16. 9.	5,0	0,5	0,125	4,5	< 0,200	—
19. 9.	5,0	0,6	< 0,100	4,5	?	—
20. 9.	5,0	0,5	0,100	4,0	0,200	—
21. 9.	5,0	0,4	0,125	4,5	0,300	—
23. 9.	5,3	0,4	0,150	nicht untersucht		—
26. 9.	5,0	0,5	0,100	4,5	0,300	—
27. 9.	5,0	0,5	0,100	4,0	0,200	—
28. 9.	5,0	0,4	0,150	4,0	—	—
4. 10.	5,3	0,5	0,100	4,0	?	—
5. 10.	5,0	0,4	0,150	4,0	0,200	—
6. 10.	5,3	0,4	0,125	nicht untersucht		—

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so erkennt man ohne weiteres den Unterschied zwischen den Untersuchungen im Laboratorium und an der Quelle selbst. Im Laboratorium fanden wir beim Kochbrunnen nur einmal eine Spur von Nitraten, im übrigen ziemlich konstante

Mengen von Ammoniak und Nitriten. Bei der Schützenhofquelle war nur Ammoniak nachweisbar. Bei den Untersuchungen unmittelbar an der Quelle fanden wir im Kochbrunnen stets und in der Schützenhofquelle in den allermeisten Fällen gewisse Mengen von Nitraten neben Ammoniak und beim Kochbrunnen auch Nitrite, während letztere in der Schützenhofquelle nicht nachweisbar waren.

Als Mittel aus unseren Versuchen ergeben sich folgende Werte:

Tabelle III.

	Ammoniak NH_3 mg/L	Nitrat N_2O_5 mg/L	Nitrit N_2O_3 mg/L	Ammoniak NH_3 mg/L	Nitrat N_2O_5 mg/L	Nitrit N_2O_3 mg/L
	Kochbrunnen			Schützenhofquelle		
unmittelbar n. d. Entnahme	5,0	0,5	0,100	4,2	0,15	0,0 nicht nachweisbar
nach einigen Stunden	5,1	0,0 nicht nachweisbar	0,170	4,0	0,0 nicht nachweisbar	0,0 nicht nachweisbar

Bei beiden Wässern ist zu sagen, dass der Ammoniakgehalt sich im allgemeinen wenig ändert. Beim Kochbrunnen war er bei der Untersuchung im Laboratorium eher etwas höher, bei der Schützenhofquelle dagegen niedriger als bei der Untersuchung unmittelbar an den Entnahmestellen.

Was das gegenseitige Verhältnis von Nitrat und Nitrit anbelangt, so neigen wir zu der Annahme, dass der Kochbrunnen im Augenblick seines Zutagetretens nur Ammoniak und Nitrat enthält, ebenso die Schützenhofquelle. Sicher beweisen lässt sich das nicht, da immerhin vom Augenblick der Entnahme bis zur Bestimmung fast 20 Minuten vergehen, innerhalb deren bereits ein Abbau von Nitrat zu Nitrit stattfinden kann. Die qualitativen Reaktionen auf Nitrit, die man im Augenblick des Zutagetretens des Wassers ohne Ausfällung von Eisen und Mangan vornehmen müsste, werden durch die Gegenwart dieser Stoffe und der erheblichen Nitratmengen so beeinflusst, dass sie nicht zu sicheren Ergebnissen führen. In jedem Fall steht fest, dass in beiden Quellen nach Zutagetreten ein Abbau des Nitratgehaltes stattfindet, welcher über Nitrit zu gasförmigen Stickstoffverbindungen N_2O usw. führt und beim Kochbrunnen wahrscheinlich auch zu einer gewissen

Vermehrung des Ammoniakgehaltes. Die wechselnden Befunde bei der Untersuchung dieser Wässer sind hierdurch erklärt. Je nach dem Zeitpunkt, an dem die Untersuchung stattfindet, wird man verschiedene Werte erhalten. Bestimmt man den Gehalt an Nitrat-Ion nicht mit einer speziellen Nitrat-Reaktion, sondern wie das z. B. bei der Analyse von E. Hintz und L. Grünhut geschehen ist, nach dem Verfahren von Ulsch durch Umwandlung in Ammoniak, so werden augenscheinlich auch das Nitrit-Ion und möglicherweise auch noch andere Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindungen mitbestimmt.

Der beobachtete Abbau des Nitrat-Ions nach dem Zutagetreten des Wassers entspricht ganz dem sonstigen Verhalten der Mineralwässer in dem Augenblick, in dem sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, wie wir sie bezüglich des Verhaltens des Eisens und Mangans eingehend studiert haben. Es ist anzunehmen, dass das unter dem hohen Druck im Erdinnern und dem grossen Überdruck von Kohlensäure ziemlich stabile Ferrohydrokarbonat bei der Verminderung des Drucks und dem dadurch bedingten Entweichen der Kohlensäure in grösserem Umfang Ferro-Ionen in die Lösung entsendet, die dann ihrerseits die Reduktion des NO_3-Ions zu Nitrit und zu niedriger oxydierten Stickstoffverbindungen bewirken. In dem Augenblick, in dem das Gleichgewicht $CO_2 \rightleftharpoons Fe/HCO_3/_2$ in der geschilderten Weise gestört wird, kann die Reaktion $NO_3' + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO_2'$ usw. eintreten.

Wiesbaden, Chem. Laboratorium Fresenius.

Untersuchungen über die Konstanz des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle zu Wiesbaden.

Von

L. Fresenius.

An dieser Stelle ist im letzten Jahr[1]) über die regelmäßigen Untersuchungen des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle zu Wiesbaden berichtet worden. Diese Untersuchungen sollten dazu dienen, um einen Überblick über die Schwankungen beider Quellen zu gewinnen. Von den verschiedenen in Frage kommenden Konstanten wurde der Chlorgehalt gemessen. Die Messungen sind in der Zeit vom 1. Oktober 1927 bis zum 1. Oktober 1928 regelmäßig wöchentlich fortgesetzt worden und

---

[1]) Vgl. diese Jahrbücher **79**, 31 (1928).